

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-213484

(43)Date of publication of application : 30.07.2003

(51)Int.Cl.

C25D 3/66

C25D 5/26

(21)Application number : 2002-007030

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 16.01.2002

(72)Inventor : KAYAMA KOICHIRO
NISHIMURA KAZUMI
HAYASHI KIMITAKA

(54) Mg-ADDED ELECTROGALVANIZING BATH, AND PLATING METHOD USING THE BATH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low-temperature Mg-added electrogalvanizing bath for solving the problem of material degradation in a material to be plated at plating caused by the conventionally used high-temperature plating bath and also to provide a plating method for securing excellent plating appearance and plating adhesion by using the bath.

SOLUTION: In the Mg-added electrogalvanizing bath, Zn halide and Mg metal or Mg metallic salt are added to a solution consisting of ethyl-methyl- imidazolium halide and either or both of polyhydric alcohol and an organic compound having carbonyl group. In the Mg-added electrogalvanizing method, plating is carried out using the above plating bath at 50 to 250° C bath temperature and (0.1 to 300) A/dm² current density.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-213484

(P 2 0 0 3 - 2 1 3 4 8 4 A)

(43) 公開日 平成15年 7 月30日 (2003. 7. 30)

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C25D 3/66

C25D 3/66

4K024

5/26

5/26

F

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2002-7030 (P 2002 - 7030)

(22) 出願日 平成14年 1 月16日 (2002. 1. 16)

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号

(72) 発明者 香山 晃一郎

兵庫県飾磨郡夢前町新庄1194番地

(72) 発明者 西村 一実

姫路市広畑区富士町 1 番地 新日本製鐵株式会社広畑製鐵所内

(74) 代理人 100062421

弁理士 田村 弘明 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Mg 添加電気 Zn めっき浴およびその浴によるめっき方法

(57) 【要約】

【課題】 従来のめっき浴が高温浴のため、被めっき材がめっき時にその材質が劣化するという課題を解決するために、低温の Mg 添加電気 Zn めっき浴、及びその浴を用いて良好なめっき外観、めっき密着性を確保するめっき方法を提供する。

【解決手段】 エチルメチルイミダゾリウムハロゲン化合物と 2 価以上のアルコールもしくはカルボニール基をもつ有機化合物の一方又は両方よりなる溶液に、Zn ハロゲン化合物と Mg 金属もしくは金属塩を添加してなることを特徴とする Mg 添加電気 Zn めっき浴。また、上記めっき浴を用いて、浴温 5 0 ～ 2 5 0 ℃、電流密度 0 . 1 ～ 3 0 0 A / d m ² でめっきすることを特徴とする Mg 添加電気 Zn めっき方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチルメチルイミダゾリウムハロゲン化合物と2価以上のアルコールもしくはカルボニール基をもつ有機化合物の一方又は両方よりなる溶液に、Znハロゲン化合物とMg金属もしくは金属塩を添加してなることを特徴とするMg添加電気Znめっき浴。

【請求項2】 請求項1に記載のめっき浴を用いて、浴温50～250℃、電流密度0.1～300A/dm²でめっきすることを特徴とするMg添加電気Znめっき方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低温でめっきできるMg添加電気Znめっき浴、及びその浴によるめっき方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車、家電、建材用途の高耐食性を目的とした電気Zn系合金めっきの製造法としては、めっき浴として水溶液を用いたZn-Ni、Zn-Ni-Co、Zn-Feなどのめっきが一般的に実用化されている。一方、実用化には至っていないものの、さらなる高耐食性を有することが期待されるMgを含有するZnめっきは、通常の水溶液からの電気めっきが不可能であるため、高温のハロゲン化合物浴を用いた熔融塩電解を中心として若干検討されているにすぎない。

【0003】例えば特開平4-180592号において、Zn塩化物およびMg塩化物ならびにNa、K、Liの塩化物の1種又は2種以上からなるめっき浴を用いて温度350～500℃、電流密度20～350A/dm²で電気めっきすることが開示されている。この方法は、浴成分の融点が高いため350℃以上の高温浴を用いるため、被めっき材がめっき時高温にさらされるためにその材質が劣化するという課題を有しており、低温のめっき浴の開発が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術の問題点である、高温浴のため被めっき材がめっき時にその材質が劣化するという課題を解決するために、低温のMg添加電気Znめっき浴、及びその浴を用いて良好なめっき外観、めっき密着性を確保するめっき方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するために各種のめっき浴の検討を行ったところ、新たな知見として、特定の有機系の溶液にZnハロゲン化合物、Mg金属あるいは金属塩を添加した場合に、低温でこれらのZnハロゲン化合物とMg金属あるいは金属塩を溶解できるMg添加電気Znめっき浴、およびその浴を用いて特定の電解条件（浴温、電流密度）でめっきした場合に、良好なめっき外観、めっき密着性を付与

できるめっき方法を見いだした。

【0006】本発明は、上記知見を基に完成したもので、その要旨とするところは下記の通りである。

(1) エチルメチルイミダゾリウムハロゲン化合物と2価以上のアルコールもしくはカルボニール基をもつ有機化合物の一方又は両方よりなる溶液に、Znハロゲン化合物とMg金属もしくは金属塩を添加してなることを特徴とするMg添加電気Znめっき浴。

(2) 上記(1)に記載のめっき浴を用いて、浴温50～250℃、電流密度0.1～300A/dm²でめっきすることを特徴とするMg添加電気Znめっき方法。

【0007】上記エチルメチルイミダゾリウムハロゲン化合物としては、エチレンイミダゾールプロマイド、エチレンイミダゾールクロライド等が使用できる。2価以上のアルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール等が使用できる。さらに、Znハロゲン化合物としては、臭化亜鉛あるいは塩化亜鉛、Mg金属塩としては臭化Mgが使用できる。なお上記(1)のめっき浴にポリエチレングリコールを添加するのが、Mgの電析を促進させる上で好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

(Mg添加電気Znめっき浴の調製)本発明のMg添加電気Znめっき浴は、エチルメチルイミダゾリウムハロゲン化合物と2価以上のアルコールおよび／もしくはカルボニール基をもつ有機化合物よりなる溶液に、Znハロゲン化合物とMg金属もしくは金属塩を添加、混合し、50℃以上に加熱することで、Znハロゲン化合物とMg金属もしくは金属塩が溶解し、調製できる。

【0009】これらの有機化合物成分については、特に制限なく広い配合比で使用でき、溶液として溶解してさえすれば使用可能である。50℃程度でもZnハロゲン化合物とMg金属もしくは金属塩が溶解しやすい理由は明確ではないが、エチルメチルイミダゾリウムハロゲン化合物および有機化合物が、金属成分をイオンとして溶媒和しているものと思われる。

【0010】（電解条件：電流密度、浴温）上記のように調製しためっき浴を用いてめっきする際の電解条件の限定理由について述べる。電流密度を0.1～300A/dm²の範囲としたのは、0.1A/dm²未満ではめっきが生じ易く、300A/dm²を超えるとめっき層がデンドライト成長をおこし、めっき焼けが生じ外観が不良になり易くなるためである。

【0011】特に浴温については、低温から広い温度範囲で使用できるため制限しないが、望ましくは浴温を50～250℃の範囲としたのは、50℃以上でZnハロゲン化合物とMg金属もしくは金属塩が溶解し易く、できためっき層のめっき密着性も良好である。250℃超では、溶液の蒸発が激しく使用し難いためである。

【0012】（めっきの付着量、被めっき材）めっきの付着量は特に制限は設けないが、 $0.5 \sim 350 \text{ g/m}^2$ が適当である。また本発明めっき方法は、被めっき材として、鋼板のみならず、他に鋼管、線材、条鋼などの各種鋼材に適用できることは言うまでもない。鋼板としては、A1キルド系鋼板、Ti、Nb、等の添加極低炭素系鋼板、高張力鋼板などの熱延鋼板、冷延鋼板共に使用できる。

【0013】本発明めっきを鋼板そのものにじかにめっきしても、予め通常の水溶液から製造した電気めっき鋼板あるいは溶融めっき鋼板であってもめっき可能であ

1) 使用した浴組成（建浴後の浴組成）

（浴A）

EMIB（エチレンイミダゾールプロマイド）：モル比 24.5

EG（エチレングリコール）：モル比 65.0

ZnBr₂（臭化亜鉛）：モル比 4.2

MgBr₂（臭化Mg）：モル比 6.3

尚、本浴Aは、EMIB、EG、ZnBr₂を混合し、非酸化性雰囲気中で所定温度に加熱、溶融したのち、金属Mgをこの浴に浸漬し、浴中の亜鉛と化学置換させる

る。これらめっき鋼板のめっきがZnあるいはZn合金めっきであっても、めっき可能である。

【0014】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。冷延鋼板を通常の脱脂、水洗、乾燥したのち、次のめっき浴に浸漬後、表1に示す電解条件（浴温、電流密度）で電気めっきを行った。そして電気めっき鋼板のめっき外観、めっき密着性を調査し、その結果を表1に併記した。なお、めっき密着性試験は、OT折り曲げテストで剥離程度により評価した。

【0015】

ことにより調製した。

【0016】

（浴B）

浴AにPEG（ポリエチレングリコール）を1g/l添加

（浴C）

EMIC（エチレンイミダゾールクロライド）：モル比 24.5

EG（エチレングリコール）：モル比 65.0

ZnCl₂（塩化亜鉛）：モル比 4.2

MgCl₂（塩化Mg）：モル比 6.3

尚、本浴Cは、EMIC、EG、ZnCl₂を混合し、非酸化性雰囲気中で所定温度に加熱、溶融したのち、金属Mgをこの浴に浸漬し、浴中の亜鉛と化学置換させる

○：良好、△：やや不良、×：不良、とし、○以上を合格とした。また、めっき密着性（OT曲げ）の評価は、

◎：剥離なし、○：剥離微小、△：剥離小、×：剥離大、とし、○以上を合格とした。

【0017】

2) 評価方法

めっき外観の評価は目視評価により、◎：特に良好、

【0018】

【表1】

| No. | 浴組成 | 浴温度 (℃) | 電流密度 A/dm ² | めっき 密着性 | めっき 外観 | 備 考 |
|-----|-----|------------|---------------------------|------------|-----------|-----|
| 1 | 浴A | 125 | 0.1 | ○ | ○ | 本発明 |
| 2 | " | 125 | 5 | ◎ | ○ | " |
| 3 | " | 125 | 10 | ◎ | ○ | " |
| 4 | " | 125 | 100 | ◎ | ○ | " |
| 5 | " | 125 | 300 | ○ | ○ | " |
| 6 | " | 50 | 5 | ○ | ○ | " |
| 7 | " | 80 | 5 | ◎ | ○ | " |
| 8 | " | 250 | 5 | ◎ | ○ | " |
| 9 | 浴A | 125 | 0.08 | ○ | △ | 比較例 |
| 10 | " | 125 | 320 | ○ | △ | 比較例 |
| 11 | 浴B | 125 | 10 | ◎ | ◎ | 本発明 |
| 12 | 浴C | 125 | 10 | ◎ | ○ | 本発明 |

【0019】表1に示す通り、本発明の方法で作成しためっき鋼板（No. 1～8、No. 11、No. 12）はめっき密着性が良好である。それに比較して、本発明の電流密

度範囲を逸脱する場合（No. 9、No. 10）は、めっき外観がやや不良である。

【0020】

【発明の効果】本発明のめっき浴によれば、浴温が低温であっても、Mg 添加 Zn めっきが可能である。また本

発明のめっき方法は、材質劣化なく良好な外観、密着性を有するMg 添加Zn めっきができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 林 公隆
姫路市広畑区富士町 1 番地 新日本製鐵株
式会社広畑製鐵所内

F ターム(参考) 4K024 AA05 AA14 BA02 BB02 BB15
BB18 CA01 CA04 CA06 GA04